

NASA Ym 77433

N 84-23699

This section includes the preparation, composition, analysis, properties, and uses of glass, ceramics, glazes, enamels, refractories, clay products, abrasives, and carbon products. Organic glasses are included in Section 37. Studies of raw materials are included in Section 53, when the interest is of geological significance and ultimate use is incidental. Cermets containing more than one percent metal are included in Section 56. Some specific uses and properties of ceramics are covered in other sections (e.g., 63, 65, 68, 75, and 76).

99: 26695z Properties of ceramics. 4. Identification of precipitate. Nakamura, Yoshikazu (Boei Univ., Yokosuka, Japan). *Denshi Zairyo* 1983, 22(1), 126-7 (Japan). A review with 4 refs.

99: 26696a New ceramics. Kamigaito, Osami (Toyota Chuo Kenkyusho, Japan). *Nippon Kikai Gakkaiishi* 1982, 85(769), 1398-405 (Japan). A review, with 14 refs., on the characteristics and uses of new ceramics.

99: 26697b Carbonization of synthetic resin and tar pitch for refractory manufacturing. Sanada, Yuzo (Coll. Eng., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). *Taikabutsu* 1983, 35(302), 132-9 (Japan). A review with 19 refs.

99: 26698c Outline of continuous casting. III. Refractories for continuous casting of steel and qualities of cast steel. Habu, Yasuhiro (Kawasaki Seitetsu K. K., Kawasaki, Japan). *Taikabutsu* 1983, 35(302), 168-73 (Japan). A review with 15 refs.

99: 26699d Radiation-resistant glasses for optical purposes. Byhan, Hans Guenter (VEB Jena, Ger. Dem. Rep.). *Silikattechnik* 1982, 33(12), 359-61 (Ger). A review with 5 refs. on the manuf. of optical glasses the transmittance of which remains const. under γ and neutron irradiation.

99: 26700x Methods of preparing batches for oxide and nonoxide ceramics. Ries, B. (Hardheim, Fed. Rep. Ger.). *Keram. Z.* 1983, 35(2), 67-71 (Ger). A review with 22 refs.

99: 26701y Surface and thin-layer analysis of glass surfaces and coatings. Part 2. Evaluation of methods for surface and depth profile analysis and the simultaneous use of several methods. Bach, Hans (Zentralber. Forsch. Entwickl., SCHOTT GLASWERKE, Mainz, Fed. Rep. Ger.). *Glastech. Ber.* 1983, 56(2), 29-46 (Ger). A review with 161 refs.

99: 26702z On fatigue of glass. Ferro Milone, A. (Ist. Fis., Univ. Torino, Turin, Italy). *Proc. Int. Sch. Phys. "Enrico Fermi"* 1981 (Pub. 1982), 82(Mech. Therm. Behav. Met. Mater.), 230-41 (Eng). A review with 36 refs. on fatigue and fracture of glass.

99: 26703a Ceramic materials for future automobile engines. Walzer, P. (Wolfsburg, Fed. Rep. Ger.). *Brennst.-Waerme-Kraft* 1983, 35(1-2), 46-50 (Ger). A review, with no refs., on the properties and use of Si_3N_4 , SiC , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , and Mg aluminosilicate ceramics in automobile engines.

99: 26704b Some aspects of the basis for the first stage of heat treatment. Voronkova, Z. P. (USSR). *Katal. Krist. Stekol. [Dokl. Simp.]* 1978 (Pub. 1982), 169-73 (Russ). Edited by Tykchinskii, I. D.; Fedorovskii, Ya. A.; Varshal, B. G. Gos. Nauchno-Issled. Inst. Stekli. Moscow, USSR. A review with 5 refs. on the kinetics of microphase sepn. in glasses in the first stage of heat treatment.

99: 26705c Glass: an industrial material. Part I. Nature of glass. Britton, M. n G. (Tech. Eng. Educ., Corning Glass Works, New York, NY U. S.). *Fis. Tecnol. (Bologna)* 1982, 5(2), 113-27 (Ital). A review with 8 refs. on the phys. (viscosity and thermal expansion) and mech. properties and types of glass. I. Kuca.

99: 26706d Refractory linings for aluminum secondary smelter. Fontana, G. C. (Engitec Impianti S.p.A., Milan, Italy). *Fonderia Ital.* 1983, (1-2), 67-79 (Eng/Ital). A review with no refs. on refractory walls and hearths for rotary, open-well, and elec. crucible furnaces for the Al industry.

99: 26707e Manufacturing processes and properties of silicon carbides. Hunold, K.; Knoch, H.; Lipp, A. (Kempten, Fed. Rep. Ger.). *Spechsaal* 1983, 116(3), 158, 160-2 (Ger). The review, with 10 refs., covers properties and manuf. of SiC products, including hot-pressing, sintering, and isostatic hot densification.

99: 26708f Ceramics for high temperature energy applications. Part III. Van de Voorde, M. H.; Siskens, C. A. M.; Betteridge, W. (Inst. Appl. Phys., TNO-TH, Eindhoven, Neth.). *Spechsaal* 1983, 116(3), 178-84 (Eng). A review with 118 refs. on ceramics such as SiC and Si_3N_4 for use in engines and gas turbines.

99: 26709g Energy savings in the sintering kinetics of special ceramic materials. Michalowsky, Lothar (VEB Keram. Werke, Hermsdorf, Ger. Dem. Rep.). *Wiss. Z. Tech. Hochsch. "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg* 1983, 25(1), 97-104 (Ger). The review, with 8 refs., covers energy conservation in the sintering of ceramics, including TiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , and Mn_2O_3 addns. to Al_2O_3 ceramics to lower sintering temps., use of finely dispersed 0.06-0.3 μ BeO, and sintering of ferrites in alternating oxidizing and reducing atms. or by addn. of dopants for liq. phase sintering. The sintering kinetics of ferrites are described.

99: 26710a Mechanism of the wear of refractory bricks in large solid-fuel-burning rotary kilns. Bartha, Peter (Spain). *Cem. Hormigon* 1982, 53(586), 772-4, 776-8, 780-2, 784-6 (Span). A review with 12 refs., on the specifications for refractory materials in modern cement kilns. A. Fuchs

99: 26711b Effect of microstructural and compositional heterogeneity on the conduction of heat in structural materials for high-temperature use. Hasselman, D. P. H.; Bentsen, L. D. (Dep. Mater. Eng., Virginia Polytech. Inst. State Univ., Blacksburg, VA 24061 USA). *J. Therm. Insul.* 1982, 6(Oct.), 91-109 (Eng). A review, with 26 refs., on the effect of microstructural and compositional heterogeneity on the thermal diffusivity/cond. of structural materials for high-temp. applications. The materials include nitrides, carbides, oxides, and various composites. The microstructural and compositional variables include microcracking, solid soln. alloying, densification aids, impurities, and the amt., type, distribution, and orientation of dispersed phases.

99: 26712c Ceramics as a catalyst and its support. Arai, Hiromichi (Grad. Sch. Eng. Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan 816). *Kagaku Sochi* 1983, 25(3), 31-8 (Japan). A review with 29 refs., on catalytic activity of oxide ceramics with ref. to strong metal-support interaction, surface properties, and catalytic activity of zeolite, and ceramic supports for catalysts used for air pollution control. H. Einaga

99: 26713d High-temperature static fatigue in ceramics. Katz, R. N.; Quinn, G. D.; Lenoe, E. M. (Army Mater. Mech. Res. Cent., Watertown, MA 02172 USA). *Sagamore Army Mater. Res. Conf. Proc.* 1980 (Pub. 1983). 27th(Fatigue: Environ. Temp. Eff.), 221-30 (Eng). A review with 23 refs. on static fatigue of SiC and Si_3N_4 ceramics and stepped-temp. stress-rupture testing.

99: 26714e Measurement of small surface areas of solids using the flow absorption method. Frisch, Bertram; Thiele, Wolf Ruediger (Univ. Saarlandes, Saarbruecken, Fed. Rep. Ger.). *GIT Fachz. Lab.* 1983, 27(4), 272-4, 276 (Ger). The review and discussion, with 11 refs., covers the measurement of the sp. surface area of sintered ceramic and metal products by the flow adsorption method.

99: 26715f Refractory materials for out-of-furnace steel refining in ladles. Mazurov, E. F.; Kablukovskii, A. F.; Shakhnovich, V. V. (Tsentr. Nauchno-Issled. Inst. Chern. Met., USSR). *Metallurg (Moscow)* 1983, (4), 23-6 (Russ). A review, with 9 refs., on the performance of high- Al_2O_3 , magnesite, magnesite-chromite, and magnesite-dolomite linings in ladles for the out-of-furnace refining of steel.

99: 26716g Increased service life with CVD coated tools and parts subject to wear. Hegi, R. (Worben, Switz.). *ZWF, Z. Wirtsch. Fertigung* 1983, 78(3), 149-51 (Ger). The review and discussion, with no refs., covers coating of tools with ceramics by chem. vapor deposition.

99: 26717h Effect of glass raw materials on melting behavior. Dunsdorf, W.; Hoehne, D.; Noelle, Guenther (Sekt. Verfahrenstech. Silikattech., Bergakad. Freiberg, Freiberg, Ger. Dem. Rep.). *Silikattechnik* 1983, 34(2), 35-8 (Ger). The review and discussion, with 4 refs., covers the melting behavior of glass raw materials, esp. unconventional ones. Melting is not only dependent on the compn. but also on the glass furnace characteristics suggesting that optimization of temp. for the specific energy consumption of the melt is necessary.

99: 26718j Grain oriented ferroelectric ceramics. Igarashi, Hideji; Nagata, Kunihiko (Natl. Def. Acad., Yokosuka, Japan 239). *Seramikkusu* 1983, 18(3), 198-204 (Japan). A review with 8 refs. on dielec., piezoelec., mech., and optical properties of ferroelec. ceramics, such as $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, etc., in relation to grain orientation. H. Einaga

99: 26719k Microstructure of CVD ceramics. Hirai, Toshio; Hayashi, Shinsuke (Res. Inst. Iron Steel Other Met., Tohoku Univ., Sendai, Japan 980). *Seramikkusu* 1983, 18(3), 211-16 (Japan). A review with 17 refs. on microstructure of SiC, TiC, Si_3N_4 , Si_3N_4 -TiN, etc., prep'd. by chem.-vapor deposition and on methods for control of the microstructure by the deposition condition. H. Einaga

99: 26720d Grain-boundary engineering of [mechanical] strength of silicon nitride (Si_3N_4). Tsuge, Akihiko (Res. Dev. Cent., Toshiba Corp., Kanagawa, Japan 210). *Seramikkusu* 1983, 18(3), 205-10 (Japan). A review with 7 refs. on outline, procedure, and mechanism of tech. control of grain boundaries of sintered Si_3N_4 in relation to its mech. strength, with sp. emphasis on the Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 system. H. Einaga

99: 26721e Solid-state bonding of ceramics. Suganuma, Katsuki; Shinada, Masahiko; Okamoto, Taira (Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., Suita, Japan 565). *Seramikkusu* 1983, 18(2), 112-21 (Japan). A review with 42 refs. on outline, mechanism, and evaluation of metal-to-ceramics and ceramics-to-ceramics bonding and of some typical examples of bonding of Al_2O_3 , MgO , BeO , ZrO_2 , SiC , B_4C , TiC , Si_3N_4 , AlN , etc., with Ni, Pt, Fe, Ti, Al, Si, Ta, W, Zr, etc. H. Einaga

L-7m77433
(305-210)

特集/セラミックスの微細組織を制御する

Si_3N_4 焼結体の粒界の制御と強度

柘植 章彦

1. はじめに

セラミックスの微細構造を制御することの重要性を改めて強調する必要もない。しかしながら、電子セラミックスにする機械用セラミックスにする、およそ、それらの機能は多結晶質材料である限り、粒界の特性によって大きく影響されるので、セラミックスの研究開発にとって最大関心事の一つであることには間違いない。

一口に粒界と言っても多種多様であって、原子レベルの界面構造から、もっとマクロな粒界相までが議論の対象になるであろう。ここでは Si_3N_4 セラミックスの機械的強度との関連性において、粒界制御の効果につき述べたい。

2. "Grain Boundary Engineering"

いわゆる "Grain Boundary Engineering" なる言葉を Katz¹⁾ が提言している。これは「粒界制御工学」とでも和訳されよう。セラミックスの製造プロセスの制御とも不可分の概念である。すなわち、組成や焼成条件などのプロセス諸因子の制御により、セラミックスの微細構造を作り上げるための工学の新しい分野とも言える。そこでは、一つの粒界の状態（物理的、化学的諸状態）を我々が意のままにできるような総合的な材料合成法が確立されなければならない。これまでは、できあがった材料の解

Akihiko TSUGE (Research and Development Center, Toshiba Corp.): The Grain Boundary Engineering on the Strength of Si_3N_4

析で現象の説明をすることが多かったが、一通りの材料種なり特性が更に一段と飛躍をするためにはどのようにして理想状態を再構築するかがポイントになる。 Si_3N_4 焼結体は高温強度部材として期待される材料の一つであるが、そのためには強度の向上あるいは改善が必至である。これは金属材料と並んで使われるためには避けて通ることのできないことである。したがって、常に一段高いレベルの特性を求めて研究を続けなければ、今後機械の一部品として信頼性を得ることが難しいと考えられる。かかる意味において "Grain Boundary Engineering" の言葉が生まれてきたのも不思議ではない。さて、 Si_3N_4 焼結体は通常添加物を含み、粒界における析出物とその組成が特性を左右するため、この添加物の種類、量、添加方法等がこれまで種々検討されてきた。

基本的には次のようなモデル式で表される第2相が粒界に存在する。

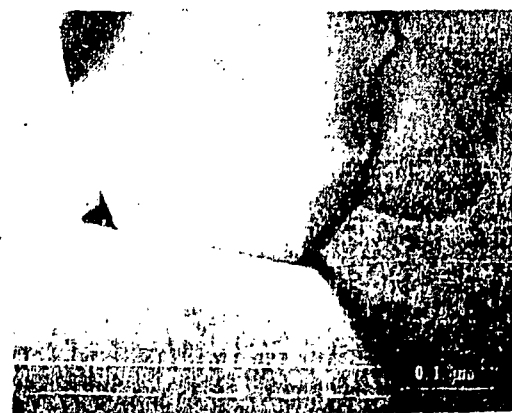


図1 ホットプレス Si_3N_4 の微細構造 (Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3)

$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{添加物} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{添加物}$

図1には典型的な微構造の一例を示す。このように粒界には添加物系からなる第2相が明らかに観察されるが、更にこの中には不純物が取り込まれる。粒界は非常に「きれい」な場所にもなる一方、非常に「よごれた」場所でもあるわけである。

3. Si_3N_4 焼結体の粒界相の結晶化

Si_3N_4 焼結体の粒界相の耐熱性が問題にされてから数年すぎているが、これは、高温下における強度の劣下が顕著であったためである。よく知られた $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系などで表1に示すごとく種々の方策が検討された。そのポ

表1 Si_3N_4 ホットプレス焼結体の高温強度改善策

- ・不純物減少による粒界相の耐熱性改善
- ・添加物の選択でより耐熱性の高い粒界相を形成
- ・結晶質粒界相で耐熱性を改善
- ・粒界相の減少

イントはいかにして粒界相の耐熱性を向上するかである。

3.1 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系ホットプレス焼結体における例

図2は Si_3N_4 焼結体の高温強度改善の技術データを整理したものであるが、表1に示したような内容の結果として得られたものである。

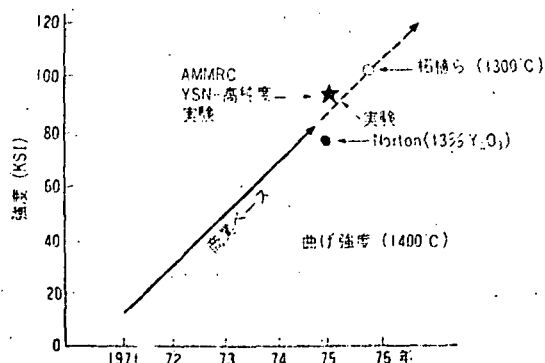


図2 Si_3N_4 の高温強度改善

筆者らは $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系を主体とした粒界相の結晶化を行ったが、その内容を紹介するのも今後の粒界制御の一手段として参考になると思われるため、少し詳しく述べる。

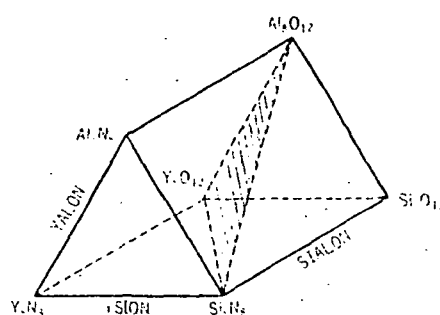


図3 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系

図3には $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系とその関連端成分よりなる“YSiAlON”系の構成を示す。この系の中には多数の酸化物 (YAG, mullite, Y-silicate 等) の結晶相が存在する一方、酸窒化物 ($\text{Si}-\text{Y}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$) も多数ある。焼結体においてもこのような結晶相が表れることは自明であろう。ただ、どのような相が望ましいかが重要な点である。ここでは耐熱性を問題にしているため、考えられる結晶相の中で融点の高い化合物は $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (N-melilite) であり (m.p. $\sim 1830^\circ\text{C}$)。これを焼結体の粒界相として品出せしめることが望ましいものと考え得る。この品出とは、通常この系には“ $\text{Si}-\text{Y}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ ”系酸窒化ガラスも生成可能であり、この非晶質相が焼結体の第3相となる代わりに結晶化させることである。

3.2 物質の蒸発を伴う結晶化

実験は $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の圧粉体 (成形体) の高温熱処理によって生ずる重量変化の観察、それに伴う結晶相の品出に関するものである。図4はこの成形体を 1750°C で AlN 粉中に埋没させ熱処理したときの処

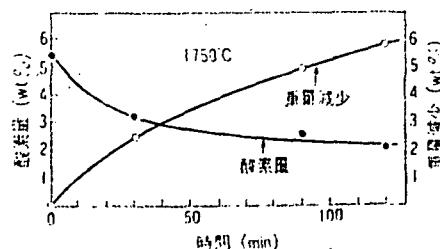


図4 $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 成形体の AlN 粉中の熱処理に伴う変化

理時間と重量減少を示すものである。図5は、この実験を行った結果、主として、 Si_3N_4 の熱処理の重量減少が観察されている (図5)。

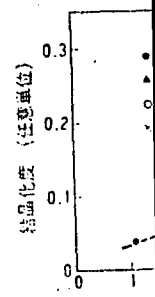


図5 成形体の熱処理による重量減少

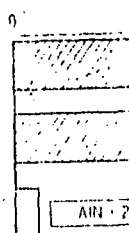


図6 成形体の熱処理後の組織

推定する。図6は、この成形体の熱処理後の組織を示す。この組織は、 Si_3N_4 の粒界に、 Y_2O_3 と Al_2O_3 が存在していることが観察される。この組織は、 Si_3N_4 の粒界に、 Y_2O_3 と Al_2O_3 が存在していることが観察される。この組織は、 Si_3N_4 の粒界に、 Y_2O_3 と Al_2O_3 が存在していることが観察される。

理時間と重量減少及び全酸素量の減少の関係を
示すものである。1650 $^{\circ}$ ~1800 $^{\circ}$ C にわたって同
様の実験を行い、成形体内の構成相の変化を検
討した結果、主要相は β - Si_3N_4 及び $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$
であり、しかも $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 相の結晶化度は熱
処理の重量減少に密接な関係があることが認め
られている (図 5)。一方、重量減少の内容を

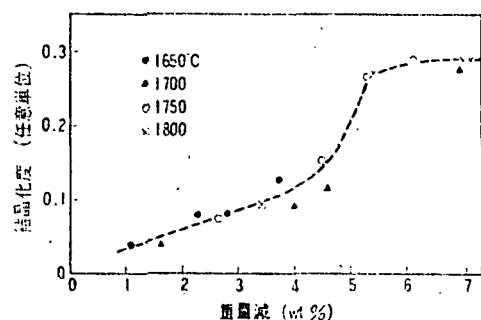


図 5 成形体の結晶化と重量減少の関係
(Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3)

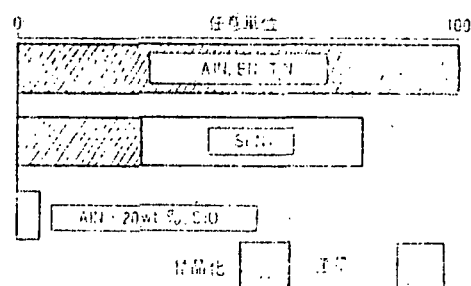


図 6 成形体の結晶化と熱処理粉の係
(Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 ,
1750 $^{\circ}$ C)

推定すべく 図 6 に示すような、熱処理粉末
(AlN , BN , TiN , Si_3N_4 , $\text{AlN}+20\text{ wt}\%\text{SiO}_2$) で
実験を行い、 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 相の量と重量減少の対
応を調べると、 SiO_2 の分圧が高いものほど
($\text{AlN}+20\text{ wt}\%\text{SiO}_2$, Si_3N_4 一般に表面に SiO_2
を含む) 結晶化が著しく阻害され、 SiO_2 を含
まない BN , TiN では AlN と同様の結果が得
られることがわかったが、この実例は Si_3N_4 焼
結体の第 2 相は " SiO_2 " の含有量に影響を受け
ることの良い例であろう。またこのような系に
おける結晶化速度の変化より、その品出メカニ
ズムを検討した結果、重量減少は主に SiO_2 の
成形体内部からの蒸発に起因するが、結晶化の
ための見掛けの活性化エネルギーは、 SiO_2 (s)

$\rightarrow \text{SiO}_2$ (g) + $1/2 \text{O}_2$ の反応エンタルピー変化
 $\Delta H = 168 \text{ kcal/mol}$ と比べてかなり小さい約
43 kcal/mol (図 7) 程度であった。これは単純な
 SiO_2 の蒸発機構と異なって、焼結反応

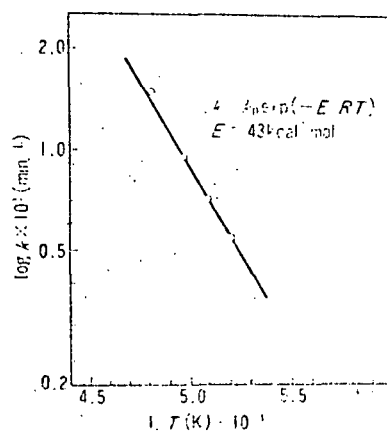


図 7 結晶化のアレニウスプロット

(熱処理) による液相発生と同時に進行する蒸
発という複雑な過程を示唆するものである。以
上のような実験を通して、微量を制御あるいは
変成させる技術としてこのようなプロセスが他
のセラミックスの場合にも考えられる。図 8
にはここで述べた、結晶化プロセスのモデルを
示す。 Si_3N_4 には SiO_2 成分は不可欠であり重

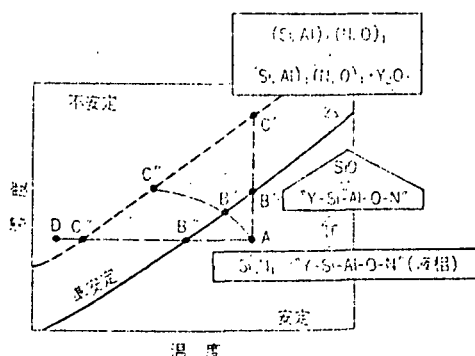


図 8 結晶化プロセスのモデル (Si_3N_4 -
 Y_2O_3 - Al_2O_3 系)

要な成分である。図に示すごとく、この系では
" $\text{Si}-\text{Y}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ " 系の液相が生じ、この中から
 SiO_2 成分の蒸発が生じやすい環境が整えば、
これをきっかけに $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 相の品出が始
まるのである。この結晶化した成形体を再度ホ
ットプレスすることによって高密度化すると高
温強度は明らかに改善されることが 図 9 に示

される¹⁾。図には非結晶化 Si_3N_4 焼結体も示してあるが、この結晶化の程度を変化させた各種

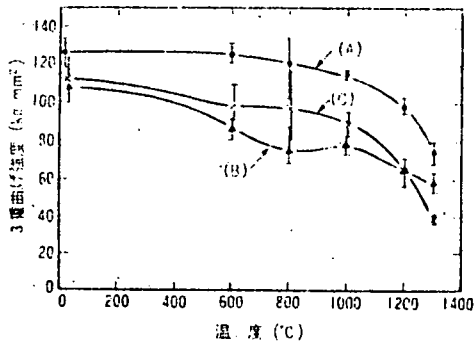


図9 粒界結晶化と強度 (Si_3N_4 -5wt% Y_2O_3 -2wt% Al_2O_3)
A: 結晶化, B, C: 非結晶化¹⁾

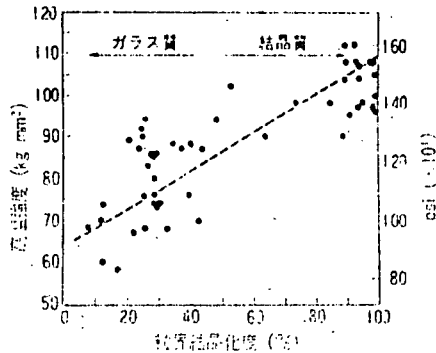


図10 高温強度に及ぼす粒界結晶化の影響²⁾

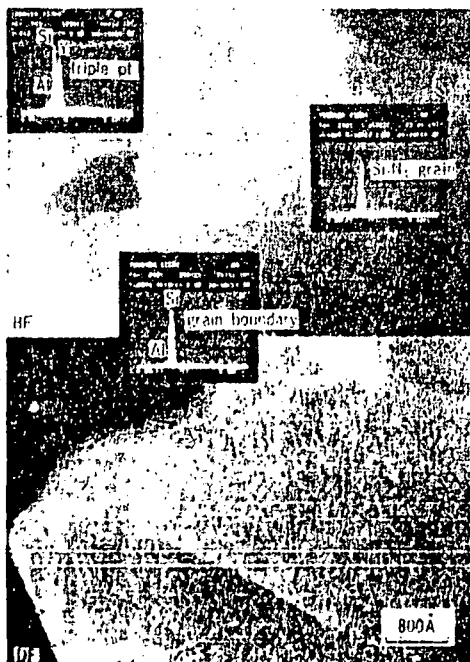


図11 粒界結晶化 Si_3N_4 の組織解析 (Thomas)²⁾

サンプルを用意して 1200°C における強度を測定した結果を 図 10 に示す²⁾。高温強度に及ぼす粒界相の結晶化効果が分る。また 図 11 にはこの材料の走査型透過電子顕微鏡, STEM, による解析結果を示す²⁾。ここで示されるごとく、粒界相は三重点 (triple point) にある $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 相 (Al_2O_3 は固溶されている) と、非晶質と思われる薄い粒界フィルムとから成っている。このように添加物を加えると第2相の偏析とでも言う部分や一様な膜状部分などが常に共存することが多い。我々はこの解析を通して、材料合成の立場からすれば、どのようにしたら、余分の第2相 (「余分」と考えれば、の前提であるが) を少なくし、真に焼結に必要な量だけの第2相を持った材料を得ることができるかという検討を今後更に進めてゆかねばならない。

4. 焼結体の強度に及ぼす諸因について

焼結体の強度について一般的な取り扱いとは他に譲るとして、本稿では最近注目されている常圧焼結体の強度を中心に紹介する。強度は表 2 に示されるように、材料本来の固有な性質に依存する固有因子と、材料の加工や切削等、外来条件に依存する外来因子によってその値が影響を受ける。粒界制御の考え方は前者の固有因子の制御でもある。常圧焼結はホットプレスに代

表2 セラミックスの強度に影響を及ぼす因子

固有因子	空孔
	粒界相
外来因子	加工面
	残留応力
	外力・傷

わって Si_3N_4 の製造法として最も一般的なものとなっている。ここにおいても (1) 強度向上、(2) 耐熱性向上、が主要な開発ターゲットとして再度見直さむにならなくなっている。すなわち、ホットプレスのように外力の助けを借りず

に焼結が一方、焼結加えられるた

表3 セラ

表2で示した状態を導入したセラミック

1100
1000
900
800
700
600
500
400

図12

に密化が十分に達成されなければならない。一方、焼結助剤はホットプレスよりも多量に添加されるため耐熱性は更に劣る。表 3 には

表 3 セラミックスの強度に及ぼす固有因子

密度(空孔)
粒子サイズ
不純物
粒子形状

表 2 で示した固有因子に更に、不純物、粒子形状を導入したものである。Si₃N₄ に限らず他のセラミックスについても言えることであるが、

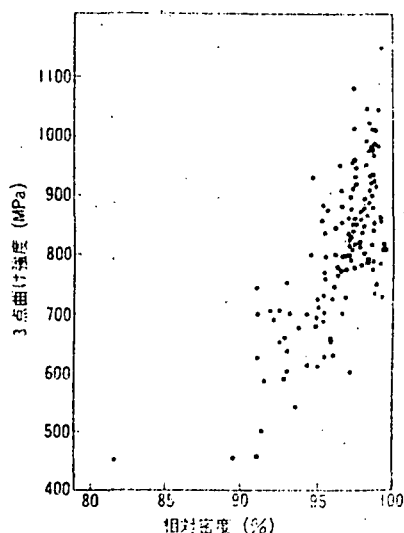


図 12 常圧焼結 Si₃N₄ の強度とそのばらつき



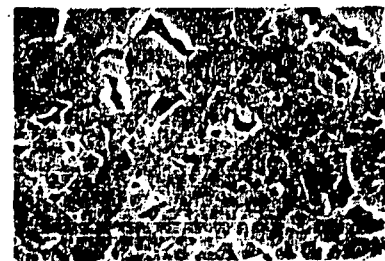
$\sigma: 1140 \text{ MPa}$, $K_{Ic}: 6.3 \text{ MN/m}^{3/2}$



$\sigma: 770 \text{ MPa}$, $K_{Ic}: 5.5 \text{ MN/m}^{3/2}$



$\sigma: 810 \text{ MPa}$, $K_{Ic}: 5.5 \text{ MN/m}^{3/2}$



$\sigma: 590 \text{ MPa}$, $K_{Ic}: 4.2 \text{ MN/m}^{3/2}$

図 13 常圧焼結 Si₃N₄ の微細構造と強度

ことに粒子形状がかなりウェイトを占めることが言われている。粒界相の制御にはこのような粒子形状の制御にかかわるプロセスの開発が必要であるが、これまでのところ明解な因果関係は知られていない。図 12 は Si₃N₄ の常圧焼結体における 3 点曲げ強度と焼結体密度をプロットしたものである。ここで分るように、低密度側では低強度である。しかし、このデータを構成する試料作成条件はすべて同等と見なされるため、外来因子で図に示されるような高密度側で強度のばらつきが大きいのは外来因子に起因するものではなく、固有因子によるものである。その一例として、図 13 に各強度値に対応した微細構造写真を示した。マクロ的ではあるが、粒子形態が長柱状からより等方的な粒状になるにつれて強度も K_{Ic} も低下する傾向にある。しかし粒子サイズの影響も考慮に入れた議論等更に詳細な検討も必要である。強度は、一般に $\sigma_f \propto G^{-a} \cdot c^{-b} P$ (σ_f : 強度, G : 粒径, P : 空孔率, a, b : 定数) 及び $\sigma_f = \sqrt{\gamma_i E / \pi c}$ (γ_i : 破壊エネルギー, E : ヤング率, c : 欠陥サイズ) で表すことができる。ここで G や P は最も基本的な因子であり第 1 歩のアプローチとして我々が焼結で考える因子であるが、 K_{Ic} は $K_{Ic} = \sqrt{2 \gamma_i E} \cdot \sigma_f \sqrt{\pi c}$ として σ_f, c に対応する。 c をほぼ一定と見なせば、 $K_{Ic} \propto \sigma_f$ でこ

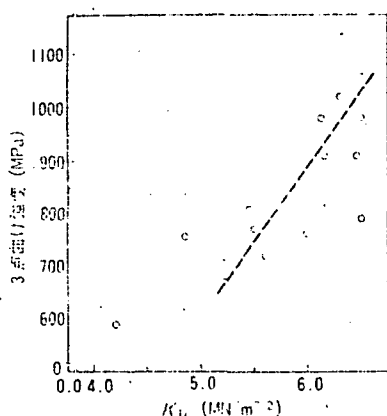


図 14 常圧焼結 Si_3N_4 の K_{10} (ピッカース法) と強度の関係

の関係は図 14 から分る。粒子形状と強度の関係については $\sigma_f \propto K_{10}^{-1/2}$ であり、 K_{10} が σ_f に比例関係にあるので σ_f の内容を吟味することにより $\sigma_f \propto f$ (原子結合、粒界強度等) のように構成要素の解析、実験的検証等で考察され得るものと考えられる。 Si_3N_4 の K_{10} は比較的高い。しかも Y_2O_3 添加が高い傾向にあると言われているのは、ここで示した粒子形状の効果をぬきにすれば考えられない。今後の研究において重要な一項目であろう。

5. Si_3N_4 の強度レベルに対する見方

以上のように考えてくると、あるレベルの強度に対し、それぞれ支配的な contribution 因子を分類できる。表 4 に概略を示すが、いわゆ

表 4 Si_3N_4 焼結体の微細構造の特徴と焼結体強度の概略的相関

強度レベル	低	中	高
空孔、不純物	-----		
粒状形状 (等方的)		-----	
長柱状形状 (異方的)			-----

東レ・引張り強度 540kg/mm² の炭素繊維開発

航空機の主要な部材など高強度材への採用をめざした高性能炭素繊維の新素材革命が進んでいるが、東レは耐久性・強さの尺度となる引張り強度が 540kg/mm²、破断伸びが 2.0%以上、という世界最高

水準の超高強度系の開発に成功、米国の大手航空機メーカーにサンプル出荷した。東レ・ボーイング社は 5 年計画で炭素繊維を 1 次構造材に採用する計画を着々と進めており、これが実現すると、航空機の構造全重量の 65% が炭素繊維や炭素複合材料に置き換えられることになる。このためにも高強度系の開発・供給が求められていた。我が国でこの要

求を克服した後に入ってくる因子に形状の項を置くことができよう。これは筆者の独断も入っているため断定的には言うことができないが、今後更に他の材料、例えば SiC 、サイアロンなどにも拡大して材料の高強度化につき考え方を整理することもできると考えられる。

6. あとがき

粒界を制御して強度を改善するということはやさしいことではない。これまでのところ、最初に述べたごとく、現象論的なアプローチでしか言及できないが、少なくとも粒界を抜きにしては今後の研究はあり得ないものとする。本稿が何らかの参考になれば幸である。

文 献

- 1) R.N. Katz and G.E. Gazza, "Nitrogen Ceramics" Ed. by F.L. Riley, Noorhoff International Publishing (1977).
- 2) K.H. Jack, Final Technical Report, European Research Office, United States Army, London W.I. England (1977).
- 3) A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 239 (1974).
- 4) 田嶋、長屋、他、昭和 52 年セラミックス学会年會講演予稿集 p. 98.
- 5) A. Tsuge, K. Nishida and K. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323-26 (1975).
- 6) A. Tsuge and K. Nishida, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 424 (1978).
- 7) G. Thomas, Private communication

【著 者 紹 介】



田嶋 孝彦 (つげ あきひこ)
昭和 41 年 3 月名古屋工業大学窯業工学科修士課程修了、同年 4 月東京芝浦電気(株)入社、現在、総合研究所金沢セラミックス材料研究所所長、主任研究員。

求に劣る超高強度系は東レのほか東邦レーヨン、旭日本カーボンファイバー、三菱レーヨンが開発に力をつけているが、実際に市場にサンプル出荷しているのは東レだけであるといわれる。東レは炭素繊維の高性能化に伴い、ブリブレッグ(炭素繊維に樹脂を含浸したシート状の中間材料)用エポキシ樹脂の性能向上に注力に取り組んでいる。

最近、各々、
ている。「
能性」など
れ、あとか
現したかの
一般科学維
な修飾語が
がないが、
プロセスに
よりも優れ
ニユー
は、新しい
ないが、そ
てもよい
観察される
子顕微鏡
組織に至
とによ
する。

微細組
り、焼結
れている
被覆、光
CVD (C
る微細組
かりで

Toshio
search
Tohoku
ramics